

Inventors: Hidetsugu FUKUYAMA  
U.S. Serial No.: 09/560 047  
U.S. Filing Date: April 27, 2000

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-063526

出 願 人

Applicant (s):

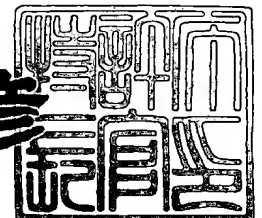
財団法人石油産業活性化センター  
東洋エンジニアリング株式会社



2000年 5月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3034810

【書類名】 特許願

【提出日】 平成12年 3月 8日

【整理番号】 100TE001

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県千葉市花見川区瑞穂2丁目1番地1

    【氏名】 福山 秀次

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県千葉市若葉区小倉町1762

    【氏名】 寺井 聡

【特許出願人】

    【識別番号】 590000455

    【氏名又は名称】 財団法人 石油産業活性化センター

【特許出願人】

    【識別番号】 000222174

    【氏名又は名称】 東洋エンジニアリング株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100063897

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 馨

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076680

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

    【識別番号】 100087642

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第122448号

【出願日】 平成11年 4月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重質油類の水素化分解触媒および水素化分解方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 MCH 転化率が 40～80%、比表面積が 600～1000  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が 0.5～1.4  $\text{cm}^3/\text{g}$ 、2～50 ナノメートルのメソポア容積が 60%以上、平均細孔直径が 3～6 ナノメートルの性状を有する活性炭素に、鉄が該活性炭素に対して 1～20 wt. % 担持されることを特徴とする重質油類の水素化分解触媒。

【請求項 2】 請求項 1 の触媒を用い、重質油類を温度 360～450℃、水素分圧 2～14 MPa G の第一工程と、温度 400～480℃、水素分圧 2～18 MPa G の第二工程で水素化分解することを特徴とする重質油類の水素化分解方法。

【請求項 3】 第一工程および第二工程において、加熱処理油に対する触媒の濃度がそれぞれ 6～40 wt. % である請求項 2 記載の重質油類の水素化分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コークの発生を抑制し、重質油あるいは超重質油等を水素化分解する方法に関するものである。更に詳しくは、特定の性状を有する活性炭素に鉄を担持した触媒と加圧された水素の存在下にコークの発生を抑制し、重質油あるいは超重質油中の Ni および V の重金属、アスファルテン分、残留炭素分、硫黄分、窒素分等を分解除去しながら加熱処理する重質油類の水素化分解方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、世界的な石油事情として製品の軽質化傾向があり、有用な軽質留分を取り去った後の、常圧蒸留残油、減圧蒸留残油、接触分解残油、オイルサンド油、石炭液化油等の重質油あるいは超重質油等は、資源の有効利用の観点から水素化

分解してさらに有用な中間留分に転化することの重要性が益々増加してきている。

#### 【0003】

触媒を用いた重質油の水素化分解については多くの報告があるが、特定の物性を有する活性炭素に金属を担持させた触媒を用いた重質油の改質に関する一例として、US 5, 358, 634 号公報およびUS 5, 364, 524 号公報で提案されている。

#### 【0004】

US 5, 358, 634 号公報では、特定の性状を有する活性炭素触媒を用いた重質炭化水素油の水素化分解処理方法が開示されている。この方法は、343℃以上の沸点範囲を示す重質油分が少なくとも70%以上含まれる重質炭化水素油を固定床反応器で水素化分解方法であり、10～40ナノメートルの細孔分布範囲の細孔容積が少なくとも0.2cc/gを有し、かつ本細孔分布範囲の表面積が少なくとも50m<sup>2</sup>/g、平均細孔直径が4～5.4ナノメートルの性状を有する活性炭素の存在下で、NiとVの重金属除去率が少なくとも59%、脱硫率が少なくとも9.5%、残留炭素分解率が少なくとも13.5%、ペンタン不溶分として規定されるアスファルテンの除去率が少なくとも10%以上行なえるとしている。

#### 【0005】

また、US 5, 364, 524 号公報では、より重質油の水素化分解処理方法が開示されている。この方法は、343℃以上の沸点範囲を示す重質油分が97%以上含まれる重質炭化水素油を固定床反応器で水素化分解方法であり、10～40ナノメートルの細孔分布範囲の細孔容積が少なくとも0.2cc/gを示し、かつ本細孔分布範囲の表面積が少なくとも50m<sup>2</sup>/g、平均細孔直径が4～6ナノメートルの性状を有する活性炭素担体にMoまたはWと、CoまたはNiを担持した触媒の存在下で、NiとVとを少なくとも23%以上除去できるとしている。

#### 【0006】

これらの先行技術は、触媒の性状、触媒の担持金属種、反応器の形式の他に、

重金属除去率、残留炭素分解率において、後述する本発明とは明らかに異なるものである。

## 【 0 0 0 7 】

一方、本出願人等は、特開平 6 - 1 6 5 9 3 5 号公報で、褐炭から導かれる活性炭を担体として、周期律表 V I I I 族から選ばれるニッケル、鉄等の金属活性成分を担持した触媒を重質油の水素化分解触媒として使用することにより、水素消費量が少なく水素化分解できる方法を提案した。しかしながら、この方法は重質油を 1 段階のみで水素化分解処理するので、触媒使用量の削減や高転化率におけるコーク生成を抑制することが困難である。

## 【 0 0 0 8 】

また、先に本出願人等は、接触水素化分解プロセスに属する技術の改良の一つとして、特開平 9 - 2 3 5 5 6 9 号公報で重質油を 2 段階で水素化する方法を提案した。この方法は、重質油を 2 段階で水素化分解するにあたり、重質油をコーク吸着体とともに水素の存在下で加熱分解処理して得られるコーク前駆体およびコークを、原料油に対して 2 ~ 1 0 w t . % の範囲でコーク吸着体に吸着して除去する第一の工程および前記第一の工程で得られるコーク前駆体およびコークを除去した後の加熱分解処理油のほぼ全量を、M C H 転化率が 4 5 ~ 8 5 %、比表面積が 8 0 0 ~ 1 0 0 0 m<sup>2</sup>/g、細孔容積が 0 . 7 ~ 1 . 4 c m<sup>3</sup>/g、2 ~ 5 0 ナノメートルのメソポア容積が 7 0 % 以上、平均細孔直径が 3 ~ 6 ナノメートルの性状を有する活性炭素、鉄化合物および水素の存在下で加熱分解処理する第二工程からなる重質油の水素化分解方法である。第一工程のコーク吸着体は、褐炭、褐炭チャー、石油コークス、活性炭素、カーボンブラック、黒鉛から選ばれる一種以上の炭素材と、硫化鉄、酸化鉄、天然パイライトから選ばれる一種以上の鉄化合物からなり、該炭素材と該鉄化合物が、重質油中において単なる混合状態で存在させ、第二工程の鉄化合物が硫化鉄、酸化鉄、天然パイライトから選ばれる一種以上からなり、該鉄化合物と活性炭素が第二工程の加熱分解処理油中において単なる混合状態で存在させる方法である。しかしながら、特開平 9 - 2 3 5 5 6 9 号公報に開示した重質油を 2 段階で水素化する方法における炭素材と鉄化合物を単に混合する方法では、炭素材、鉄化合物の密度が異なることや、反応の進

行に伴う、それぞれ炭素材、鉄化合物上へのコーク、重金属の析出、堆積量によって密度が変化するため、触媒を均一に分散するためのガス、液体による流動操作条件の選定が複雑で困難となる。

#### 【 0 0 0 9 】

炭素材と鉄化合物が重質油中に単なる混合状態で存在するような方法においては、反応器内に触媒を均一に分散する流動操作条件を選定すると懸濁床（スラリー床）となり、触媒は反応器からガス、分解油とともに流出する。触媒を使い捨てることを前提とする場合、懸濁床でも良いが、まだ活性を充分保持している触媒を再使用するためには、反応器から流出した触媒を分解油から分離し、反応器へリサイクルすることが必要となり、工程が複雑となる。

#### 【 0 0 1 0 】

ガソリン留分増産のための R F C C プロセスおよびこれらに供給する原料を水素化脱硫するプロセスでは、その供給される原料によっても異なるが、N i および V といった金属分の含有率が高く、残留炭素分の多い原料が供給されると、これらの一部が触媒毒となり触媒の劣化が起きる。従来、水素化脱硫プロセスでは、触媒上への N i および V の堆積、コークの析出による触媒の劣化を軽減するために、前段にて N i および V を除去する工程いわゆるガードリアクターが設けられているが、ここで使用される触媒では、担体であるアルミナ担体の細孔を大きくし、N i および V を含んでいる比較的大きな分子のアスファルテンを分解し、N i および v を除去するが、その能力は充分でなく、析出コークにより失活した触媒や N i および V の堆積により劣化した触媒を交換するため、頻繁な反応器の切替や、触媒の連続的な供給拔出し等の複雑な操作が頻繁に必要である。

#### 【 0 0 1 1 】

文献 L i l l i a n A. R a n k e l, E n e r g y & F u e l s 1 9 9 3, 7, 9 3 7 ~ 9 4 2 頁には、活性炭素に金属を担持した触媒、すなわち C o M o / c a r b o n 触媒に関する、後述の参考例 1 に示す性能が記載されているが、本発明の触媒に比較して V 除去率は同等であるが、コーク生成防止のため、転化率は低く抑えられ、また N i 除去率、脱硫率、残留炭素除去率も低く、本発明の触媒の性能が優れているのは明らかである。

## 【 0 0 1 2 】

また、Ni および V の堆積した使用済みアルミナ触媒の処理は困難である。将来的には高重金属・高残留炭素含有等、原油の重質化が予想され、このような背景下、高重金属・高アスファルテン・高残留炭素含有の原料が供給される場合、前記プロセスにおいて前記原料から高効率で重金属除去・アスファルテン・残留炭素分解等がなされる技術の開発が待たれていた。

## 【 0 0 1 3 】

今後、Ni および V の重金属、アスファルテン、残留炭素等、不純物を極めて多く含む、超重質油の処理に優れた技術が必須となってくる。

## 【 0 0 1 4 】

触媒は、固定床においても使用できるが、特に超重質油を処理する場合、高い濃度で含まれる不純物である Ni および V の重金属の触媒への堆積、アスファルテン、残留炭素から生じるコークの析出傾向が高くなるため、反応器内に触媒を均一に分散し、かつ十分に流動状態を確保し、反応温度の均一化、堆積物、析出物の部分的な滞留を防止することが、非常に重要である。

## 【 0 0 1 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記のいずれの課題をも同時に解決する手段の提案にある。

## 【 0 0 1 6 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、従来技術が有する問題点を解決するために鋭意検討した結果、活性炭素に鉄を担持した触媒を使用すれば、反応器内から触媒が流出することもなく、活性がなくなるまで触媒を有効に使用することが可能となること。ガス、液体による流動操作条件の選定も容易で、触媒の均一な分散、かつ十分な流動状態が維持されるため、反応温度の均一化、堆積物、析出物の部分的な滞留を防止することが可能となり、かつコーク生成抑制、脱メタルに対する触媒性能が充分発揮されることを見出だし、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 1 7 】

即ち、本発明は、MCH 転化率が 4 0 ～ 8 0 %、比表面積が 6 0 0 ～ 1 0 0 0



$\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $0.5 \sim 1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $2 \sim 50$  ナノメートルのメソポア容積が  $60\%$  以上、平均細孔直径が  $3 \sim 6$  ナノメートルの性状を有する活性炭素に、鉄が該活性炭素に対して  $1 \sim 20 \text{ wt. \%}$  担持されることを特徴とする重質油類の水素化分解触媒である。

## 【 0 0 1 8 】

また本発明は、上記触媒を用い、重質油類を温度  $360 \sim 450^\circ\text{C}$ 、水素分圧  $2 \sim 14 \text{ MPa G}$  の第一工程と、温度  $400 \sim 480^\circ\text{C}$ 、水素分圧  $2 \sim 18 \text{ MPa G}$  の第二工程で水素化分解することを特徴とする重質油類の水素化分解方法である。

## 【 0 0 1 9 】

さらに、本発明は、第一工程および第二工程において、加熱処理油に対する触媒の濃度がそれぞれ  $6 \sim 40 \text{ wt. \%}$  である上記重質油類の水素化分解方法である。

## 【 0 0 2 0 】

本発明は、重質油の水素化分解にも効果があるが、特に超重質油の水素化分解に、より顕著な効果が得られる。

## 【 0 0 2 1 】

重質油類とは、重質油および超重質油のことであり、重質油は、例えば、原油、石油系の常圧蒸留残油、減圧蒸留残油、接触分解残油等の残油等あるいはオイルサンド油、オイルシェール油、石炭液化油等であり、超重質油は、例えば、メキシコに産するマヤ、カナダに産するアサバスカオイルサンドピチューメン、コールドレイクオイルサンドピチューメン、ベネゼラに産するオリノコタール、セロネグロ、ズアタ、バッチャケロ、ボスカン、ブラジルに産するマリム等の油種である。

## 【 0 0 2 2 】

本発明の特定の性状を有す活性炭素の原料としては、褐炭が用いられる。褐炭としてヤルーン炭 (Y a l l o u r n)、灰分を  $3 \text{ wt. \%}$  未満に脱灰したモーエル炭 (M o r w e l l) 等があげられる。

## 【 0 0 2 3 】

## 【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を詳細に説明する。褐炭から本発明の特定の性状を有す重質油類水素化分解用活性炭素（以下、単に特定の性状を有す活性炭素と称す）を製造する方法として、一般に、ロータリー・キルンを用いる方法や流動層を用いて賦活する方法が知られている。ここでは、その代表例として、水蒸気、水蒸気と空気の混合流体により該褐炭を市販のロータリー・キルンを用い賦活する方法について説明するが、水蒸気と空気と二酸化炭素の混合流体（以下、酸化性ガスと称す）を用いても良い。

## 【0024】

第一に賦活用流体として水蒸気を用いる場合には、まず、褐炭の所定量をキルン内に充填し、水蒸気流通下600℃で1時間保持する。例えば、褐炭の充填量190gに対し水蒸気は、3.5～12g/分割合で流通され、水蒸気流通下600℃で1時間保持される。この時間は、該褐炭中に含有される水分や揮発分を追い出すためのものであり、特に制限される時間ではない。ロータリー・キルンの温度が安定すれば、昇温工程に移る。なお、以下に記載の各種賦活流体を用いる時もこの工程は保持温度が異なる場合でも同様に行う。

## 【0025】

ついで、昇温工程では所定の温度に毎分10℃の速度で昇温し、所定温度到達後、所定時間保持される。ここで所定温度とは、700～1000℃をいい、所定時間とは、所定温度到達からの時間をいい、3時間～0時間が選択される。後述の式で定義される固定炭素減少率は、賦活流体の総量と賦活温度の組み合わせで決定される。以下に記載の賦活流体においても共通である。

## 【0026】

第二に賦活用流体として水蒸気と空気の混合流体を用いる場合には、褐炭の充填量190gに対し水蒸気は、3.5～12g/分の割合で流通される。空気を用いる場合には、酸素として4vol.%以下が含有されることが望ましく、所定温度は500～700℃から、所定時間は120分～10分から選択される。酸素として4vol.%を越えると、得られる活性炭素の細孔径で2～50ナノメートルであるメソポアの占める容積が減少し、マクロポアが増加し避けるべきで

ある。なお、酸素として4 vol. %以下が含有されることが望ましく、所定温度は500～700℃から、所定時間は120～10分から選択されるのは、酸化性ガスを賦活流体に用いる場合も同じである。

## 【0027】

上記のいずれの賦活流体を選択するにしても、所定の温度、所定の時間にかかわらず、次式で定義される固定炭素減少率との関係で以下に述べる物性が整理できる。

## 【0028】

## 【数1】

$$\text{固定炭素減少率(wt. \%)} = \frac{100 \times (1 - \text{試験後サンプルの固定炭素量(g)})}{\text{原料中の固定炭素量(g)}}$$

## 【0029】

以上のようにして得られた活性炭素の諸物性を触媒基礎測定法、触媒工学講座4、地人書館（昭和53年発行）に記載の方法でベツト吸着法による比表面積、細孔容積、B. J. H法による細孔分布、平均細孔直径を測定した。ここで平均細孔直径とは、細孔容積Vと比表面積Sの関係として $4V/S$ で算出された値である。なお、国際純正・応用化学連合（IUPAC）で規定される2～50ナノメートルのメソポアの占める容積率（%）も求めた。

## 【0030】

MCH転化率は、当業者によって良く知られた図1に示す触媒性能測定装置によって測定された。なお、MCH転化率とは、メチル・シクロヘキン（MCH）が脱水素されトルエンになるピーク面積と全ピーク面積の割合をいう。反応管に詰められる活性炭素の充填量は、約0.2g、反応温度は、500℃±1℃に保持され、メチル・シクロヘキン（MCH）はマイクロシリンジで0.4マイクロ・リッター打ち込まれる。その他必要な測定条件は、以下の通りである。

## 【0031】

MCH注入量；0.4 μL

脱水素反応温度（AC充填カラム温度）；500℃

サンプル活性炭素充填量；0. 2 g

分離カラム温度；9 0℃

キャリアガス（N<sub>2</sub>）2次圧力；2 7 0 K P a

本発明に用いられる活性炭素は、M C H 転化率が4 0～8 0 %、比表面積が6 0 0～1 0 0 0 m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0. 5～1. 4 c m<sup>3</sup>/g、2～5 0 ナノメータのメソポア容積が6 0 %以上、平均細孔直径が3～6 ナノメータの性状のものが選択される。

#### 【0 0 3 2】

本発明に用いられる活性炭素を製造するための褐炭は、ヤルーン炭及び灰分を3 w t. %未満に脱灰したモーエル炭が好ましくは選択される。

#### 【0 0 3 3】

通常、重質油類の水素化分解に用いる触媒ではその使用に際し、予め触媒金属種の硫化を行ない活性化処理する必要があるが、上記のように調製された鉄担持活性炭素触媒は、重質油の水素化分解処理を行なう際に、重質油中の硫黄分と反応し硫化されるため、活性化処理を必要としない利点がある。

#### 【0 0 3 4】

上記の方法にて製造される活性炭素に鉄を担持する方法は、鉄化合物の水溶液を用いて一般的に知られる含浸・蒸発乾固法を用いた。好ましくは、上記性状を有する活性炭素を硝酸鉄水溶液に含浸・蒸発乾固させた後、窒素雰囲気中にて硝酸塩の加熱分解を行ない、鉄担持活性炭素触媒とする。

#### 【0 0 3 5】

通常、重質油類の水素化分解に用いる触媒ではその使用に際し、予め触媒金属種の硫化を行い、活性化処理する必要があるが、上記のように調整された鉄担持活性炭素触媒は、重質油類の水素化分解処理を行う際に、重質油類中の硫黄分と反応し硫化されるため、活性化処理を必要としない利点がある。この場合の鉄担持量は活性炭素に鉄が1～2 0 w t. %担持することが望ましい。2 0 w t. %を超えると、活性炭素上に担持された鉄の分散が悪くなり、反応の場において還元された後、活性種となる硫化鉄の発現が不十分となる。水素化分解において、水素が添加される反応は圧力によっても補うことができるが、経済的な機器設計

圧力範囲を逸脱するため、最適な鉄担持量とする必要がある。

## 【 0 0 3 6 】

1 w t . % 以下では、後に詳述するが、活性炭素に吸着された炭化水素ラジカルに対する鉄の水素添加効果が不足し、超重質油の場合、特に重縮合によりコークの生成が多くなる。

## 【 0 0 3 7 】

つぎに本発明の第一工程および第二工程に関する反応試験について説明する。

## 【 0 0 3 8 】

前記反応試験は、活性炭素に対する鉄担持量を変え、鉄担持活性炭素の濃度を変え、第一工程および第二工程からなる流通式反応装置を用いた。

## 【 0 0 3 9 】

重質油類を分解する過程では、比較的分子量の大きな炭化水素の結合が切断され、炭化水素ラジカルが発生する。この炭化水素ラジカルは反応性が高く、連鎖的な反応を引き起こす。一つには分解による軽質化の反応が過度に進み、ガスの発生が増え、所望するナフサ、灯油、軽油等の留分の収率が低くなる。一方、炭化水素ラジカルがお互いに結合し、最終的にコークとなる重縮合の反応も進む。特に、アスファルテンを多く含む超重質油の分解においては、重縮合反応の進行傾向が強くなるここで炭化水素ラジカルに水素を添加することによって、これらの連鎖反応を抑制することができる。

## 【 0 0 4 0 】

鉄は、炭化水素ラジカルに水素の添加を促進し、炭化水素ラジカルを安定化させる働きを有する。活性炭素は炭化水素ラジカルを緩やかに吸着し、吸着された炭化水素ラジカルは担持された鉄によって水素を添加されて安定し、活性炭素から脱離していき、ナフサ、灯油、軽油等の留分に効率よく転換される。

## 【 0 0 4 1 】

特に、超重質油は重縮合反応によってコークになり易いアスファルテン成分を多く含むため、吸着容量の高いメソポア構造の発達した活性炭素と担持された鉄によって効果的な触媒作用の発現が可能となった。

## 【 0 0 4 2 】

第一工程では、鉄担持活性炭素触媒を充填し、下記の条件にて水素を連続供給しながら、水素化分解を行なった。活性炭素に鉄が1～20wt. 担持された触媒を使用し、この触媒が反応器中に存在する加熱処理油に対し6～40wt. の範囲の濃度になるよう調節した。加熱処理油に対して、触媒濃度が40wt. %を超えると加熱処理油の流動性は極めて悪化し実用的ではない。

## 【0043】

第一工程の反応温度は通常360～450℃、好ましくは400～440℃の範囲に選定するのが好適である。反応圧力は2～14MPa、好ましくは5～12MPaの範囲に選定するのが好適である。この場合、反応圧力は水素ガス圧力下で行う必要がある。

## 【0044】

反応形式としては特に制限はなく、例えば固定床・移動床・懸濁床（スラリー床）・沸騰床など、いずれも可能であるが、懸濁床や沸騰床のような完全混合槽タイプが好適に採用される。

## 【0045】

このようにして、第一工程で得られる加熱分解処理油のほぼ全量を次の工程である、第二工程において水素化分解を行う。

第二工程では、本発明に用いられる鉄担持活性炭素触媒を充填し、下記の条件にて水素を連続供給しながら、水素化分解を行なった。

## 【0046】

活性炭素に鉄が1～20wt. %担持された触媒を使用し、この触媒が反応器中に存在する加熱処理油に対し6～40wt. %の範囲の濃度になるよう調節した。加熱処理油に対して触媒濃度が40wt. %を超えると加熱処理油の流動性が極めて悪化し実用的でない。第二工程の反応温度は通常400～480℃、好ましくは410～450℃の範囲に選定するのが好適である。反応圧力は2～18MPa、好ましくは7～12MPaの範囲に選定するのが好適である。この場合、反応圧力は水素ガス圧力下で行う必要がある。

## 【0047】

反応形式としては特に制限はなく、例えば固定床・移動床・懸濁床（スラリー

床)・沸騰床など、いずれも可能であるが、懸濁床や沸騰床のような完全混合槽タイプが好適に採用される。

#### 【0048】

生成油中のコーク生成量は、分解物の全量を5ミクロンのフィルターで濾過し、残渣をソックスレー抽出器を用いてトルエン抽出を行った後、8~15 t o r r、130℃、一時間の条件下で真空乾燥を行い、重量を測定して得られるトルエン不溶分量として定量した。

#### 【0049】

また生成油の沸点範囲は蒸留ガスクロマトグラム装置(GCD法)で測定し、各留分の収率を決定した後、転化率を求めた。以上で求めた転化率に対するコーク生成量を比較し触媒性能を評価した。

#### 【0050】

得られた生成油等の性状は、石油製品に用いられる通常の方法で測定した。

#### 【0051】

特に、得られた生成油の安定性評価は、日石式スポットテスト法を用いた。日石式スポットテストは、船舶の燃料油として多く使われている船舶重油の安定性を評価するために考案された方法で、重油中のスラッジ量によってN o. 1からN o. 6まで判定される。判定N o.が大きくなるほど重油中に浮遊するスラッジの量が多く、安定な状態から外れていくことを示す指標である。

#### 【0052】

##### 【実施例】

本発明をさらに詳細に実施例で説明する。なお本発明は、以下に記載の実施例にのみに制限されることがないのは、いうまでもないことである。

##### 調製例 1

ヤルーン褐炭チャーを原料としてロータリーキルンに190 g 充填し、3.5 g/分の水蒸気流通下600℃で1時間保持して水分や揮発分を追い出した後、850℃にて150分賦活を行った。この方法にて調製された活性炭素Bを、硝酸鉄水溶液に含浸・蒸発乾固処理を行い、活性炭素量に対し、鉄として10 w t. %の鉄を担持した。その後、窒素雰囲気下400℃にて1時間、硝酸分解を行

い、鉄担持活性炭素Aを調製した。鉄担持活性炭素Aおよび活性炭素Bの物性を表1に示す。

【0053】

【表1】

活性炭素触媒性状						
	MCH 転化率 (%)	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	メソポア容積 $\phi 2-50\text{ナノメートル}$ (%)	平均細孔 直径/ $\text{ナノメートル}$	鉄担持量 (wt%)	細孔容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
鉄担持活性炭素A	45	686	76	3.6	10	0.6
活性炭素B	52	830	91	4.8	-	1.0

【0054】

#### 実施例 1

表2に示す性状の中東系混合減圧残油を原料として、第一工程および第二工程からなる完全混合槽型流通式反応試験装置にそれぞれ、表1に性状を示した鉄を



活性炭素の10wt. %担持した鉄担持活性炭素Aを反応器中に存在する処理油に対し25wt. %ずつ充填し、表3に示すように第一工程の反応温度が418℃、反応圧力10MPa、第二工程の反応温度が434℃、反応圧力10MPaにて反応試験を行った。その結果、表3に示すように沸点範囲525℃以上の留分の転化率88.4%に対し、コーク生成量は0.08wt. %となった。実験条件および結果を表3に示す。

#### 実施例2～7

実施例2～7の実験条件および結果を表3に示す。

#### 実施例8～11

中東系混合減圧残油に対して(Ni+V)濃度が1.75倍の表2に示す性状のカナダ アサバスカピチューメン減圧残油を原料とした場合の実験条件および結果を表4に示す。

#### 実施例12～14

中東系混合減圧残油に対して(Ni+V)濃度が2.75倍の表2に示す性状のベネゼラ セロネグロ常圧残油を原料とした場合の実験条件および結果を表4に示す。

#### 実施例15、16

中東系混合減圧残油に対して(Ni+V)濃度が3.26倍の表2に示す性状のメキシコ マヤ減圧残油を原料とした場合の実験条件および結果を表4に示す。

#### 実施例17、18

活性炭素に対して、鉄をそれぞれ5wt. %、18wt. %担持し、メキシコ マヤ減圧残油を原料とした。実験条件および結果を表5に示す。

#### 実施例19、20

加熱処理油に対して、触媒濃度をそれぞれ35wt. %、10wt. %とし、メキシコ マヤ減圧残油を原料とした。実験条件および結果を表5に示す。

#### 参考例1

文献Lillian A. Rankel、Energy & Fuels 1993、7、937～942頁では、活性炭素に金属を担持した触媒、即ちC

oMo/carbon触媒を使用し、表6に示す性状の常圧残油を固定床反応器にて水素化分解を行い、重金属除去が行なわれ、その結果、転化率52%に対し、残留炭素分解率43%、Ni除去率69%を示している。

#### 参考例2

文献Lillian A. Rankel, Energy & Fuels 1993, 7, 937~942頁にある、CoMo/アルミナ担体の従来触媒を使用し、表6に示す性状の常圧残油を固定床反応器にて水素化分解を行い、重金属除去が行なわれ、その結果、転化率は、50%に対し、残留炭素分解率50%、Ni除去率56%を示している。

#### 比較例1

表2に示す性状の中東系混合減圧残油を原料として、オートクレーブ反応器に、反応器中に存在する処理油100wt.%に対し、4wt.%の褐炭チャーと、鉄として3wt.%の硫化鉄を充填し、第一段階の水素化分解を行った後に、表1に性状を示した活性炭素Bを5wt.%を追加して第二段階目の処理を行った。反応条件と結果を表7に示す。その結果、沸点範囲525℃以上の留分の転化率88.2%に対し、コーク生成量は3.4wt.%となった。

#### 比較例2

表2に示す性状の中東系混合減圧残油を原料として、オートクレーブ反応器に、反応器中に存在する処理油100wt.%に対し、5wt.%の表1に性状を示した鉄担持活性炭素Aを充填し、水素化分解を行った。反応条件および結果を表7に示す。その結果、沸点範囲525℃以上の留分の転化率84.1%に対し、コーク生成量は10.3wt.%となった。

#### 比較例3

第一工程からなる以外は、実施例1と同様の操作を行ない、水素化分解試験を行なった。実験条件および結果は表3に示す。沸点範囲525℃以上の留分の転化率74.5%に対し、コーク生成量は0.39wt.%となり、日石式スポットテストによる生成油の安定性の判定は、No.4となった。

#### 比較例4

活性炭素に対して、鉄を0.8wt.%担持し、メキシコ マヤ減圧残油を原

料とし実験した。実験条件および結果を表 5 に示す。

比較例 5

活性炭素に対して、鉄を 2 3 w t . % 担持し、メキシコ マヤ減圧残油を原料とし実験した。実験条件および結果を表 5 に示す。

比較例 6

加熱処理油に対して、触媒濃度を 4 w t . % とし、メキシコ マヤ減圧残油を原料とし実験した。実験条件および結果を表 5 に示す。

【 0 0 5 5 】

【表 2】

## 原料油の性状

	中東系混合減圧残油	カナダアサハスビチューメン減圧残油	ベネズエラネグロ常圧残油	メキシコマヤ減圧残油
密度(kg/m <sup>3</sup> )	1033.4	1047.8	1034	1060.7
S 含量 (wt.%)	4.02	6.04	4.29	5.34
残留炭素分 (wt.%)	22.4	20.06	20.68	27.7
Ni 含量 (wt.ppm)	53	115.1	125.4	130
V 含量 (wt.ppm)	180	291.6	515.6	630
Fe 含量 (wt.ppm)	19	580.3	41.2	-
ヘプタン不溶分 (wt.%)	9.08	11.38	12.59	23.5
平均分子量	1000	-	658	-
沸点範囲(%)				
IBP~343°C	0	0	0	0
343~525°C	6.6	14.4	28.9	6
525°C以上	93.4	85.6	71.1	94
対中東系減圧残油 (Ni+V)比	1	1.75	2.75	3.26

【0056】

【表 3】

水素化分解条件と結果	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		比較例3 1段処理
	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	
鉄担持量 (wt. %)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
鉄担持活性炭素量 (wt. %)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
反応圧力 (MPa)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
反応温度 (°C)	418	434	417	428	414	420	413	415	415	424	416	426	414	427	433
滞留時間 (h)	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	4.5	3.7	3.7	3.9	3.9	4.2	4.2	4.5	4.5	4.2
転化率 (%)	-	88.4	-	83.8	-	74.1	-	63.4	-	74.9	-	79.0	-	79.2	74.5
ガス (wt. %)	-	16.8	-	15.7	-	10.0	-	8.7	-	11.5	-	14.1	-	12.6	10.9
ナフサ(18P~171°C) (wt. %)	-	12.1	-	10.5	-	8.4	-	4.8	-	8.3	-	7.5	-	8.1	8.0
灯油(171~232°C) (wt. %)	-	13.9	-	11.8	-	9.2	-	6.7	-	9.3	-	10.3	-	10.5	9.9
軽質軽油(232~343°C) (wt. %)	-	24.3	-	21.2	-	19.0	-	15.4	-	18.8	-	20.2	-	20.8	20.1
重質軽油(343~525°C) (wt. %)	-	21.3	-	24.5	-	27.5	-	27.6	-	28.8	-	26.7	-	26.8	25.2
残油(525°C~) (wt. %)	-	11.6	-	16.2	-	0.22	-	36.6	-	25.1	-	21.0	-	20.8	25.5
生成コーク量 (wt. %)	-	0.08	-	0.16	-	-	-	0.09	-	0.25	-	0.17	-	0.32	0.39
N除去率 (%)	-	-	-	-	-	-	-	80.0	-	80.5	-	86.4	-	82.0	-
V除去率 (%)	-	-	-	-	-	-	-	92.0	-	94.3	-	98.3	-	95.8	-
Ni+V除去率 (%)	-	-	-	-	-	-	-	89.3	-	91.2	-	94.1	-	92.6	-
脱塩率 (%)	-	-	-	77.8	-	-	-	61.9	-	70.4	-	75.2	-	74.5	-
残留炭素分解率 (%)	-	77.1	-	73.2	-	-	-	50.5	-	60.7	-	65.7	-	66.3	-
7スアルタン分解率 (%)	-	86.8	-	77.4	-	61.8	-	53.2	-	57.8	-	66.1	-	63.7	59.4
白石式スポンジスト (-)	-	4	-	-	-	3	-	2	-	3	-	3	-	3	4
残油の軟化点 (°C)	-	88.4	-	71.6	-	57.3	-	50.2	-	61.2	-	65.0	-	68.2	64.0

【0057】

【表4】

水素化分解条件と結果	油種	カナダアサハスカピチュール減圧残油						ベネゼラセロネグロ常圧残油						メキシコマヤ減圧残油					
		実施例8		実施例9		実施例10		実施例11		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16	
残担持量	(wt. %)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
残担持活性炭素量	(wt. %)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
反応圧力	(MPa)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
反応温度	(°C)	416	426	414	429	417	434	419	436	414	413	414	423	415	428	414	414	415	433
滞留時間	(h)	4.6	4.6	4.6	4.6	4.5	4.5	4.6	4.6	4.7	4.7	4.8	4.8	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
転化率	(%)	76.1		80.0		83.7		86.3		79.5		84.1		88.2		86.4		88.0	
ガス	(wt. %)	14.5		16.9		18.2		22.4		11.0		14.8		15.9		10.0		20.0	
ナフサ(BP~171°C)	(wt. %)	8.4		11.5		13.0		14.7		6.2		9.2		11.6		6.0		10.0	
灯油(171~232°C)	(wt. %)	10.9		11.4		13.2		14.5		8.8		11.0		12.2		7.5		13.0	
軽質軽油(232~343°C)	(wt. %)	20.8		20.4		20.8		20.9		20.8		21.9		22.7		15.3		22.7	
重質軽油(343~525°C)	(wt. %)	20.9		19.5		18.0		15.5		32.5		26.8		25.5		27.5		22.0	
残油(525°C~)	(wt. %)	23.9		20.0		16.3		11.7		20.6		15.9		11.8		33.6		12.0	
生成コーク量	(wt. %)	0.6		0.3		0.5		0.3		0.1		0.4		0.3		0.1		0.3	
Ni除去率	(%)	79		83		84		91		87		87		89		81		92.5	
V除去率	(%)	93		94		95		95		93		95		97		92		98	
Ni+V除去率	(%)	89.0		90.9		91.9		93.9		91.8		93.4		95.4		90.1		97.1	
脱炭率	(%)	75		78		80		82		69		72		82		80		91	
残留炭素分解率	(%)	65		66		68		72		60		65		69		56		78	
アスファルテン分解率	(%)	74		80		81		84		75		80		89		58		83	
日石式入付テスト	(-)	-		-		-		-		-		-		-		-		-	
残油の軟化点	(°C)	60.5		68.1		75.7		89.0		67.6		83.6		86.2		-		-	

【0058】

【表 5】

水素化分解条件と結果		油種		メキシコマヤ減圧残油															
		実施例17		実施例18		比較例4		比較例5		実施例19		実施例20		比較例6					
		1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目	1段目	2段目				
鉄担持量	(wt. %)	5	5	18	18	0.8	0.8	23	23	10	10	10	10	10	10				
鉄担持活性炭素量	(wt. %)	25	25	25	25	25	25	25	25	35	35	10	10	4	4				
反応圧力	(MPa)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10				
反応温度	(°C)	415	432	415	433	415	431	414	430	415	431	414	430	415	430				
滞留時間	(h)	4.6	4.6	4.8	4.8	4.7	4.7	4.7	4.7	4.6	4.6	4.7	4.7	4.7	4.7				
転化率	(wt. %)		86.2		84.2		85.4		89.6		84.5		84.1		82.7				
ガス	(wt. %)		19.8		19.1		21.2		21.3		19.2		19.1		17.7				
ナフサ(BP~171)	(wt. %)		9.6		9.5		9.1		10.8		9.8		9.9		10.2				
灯油	(wt. %)		12.8		12.2		12.6		13.6		12.2		12		11.9				
軽質軽油	(wt. %)		22.1		22		21		22.2		21.8		21.6		20.3				
重質軽油	(wt. %)		21.4		21.1		18.7		18.5		20.9		20.8		16.8				
残油	(wt. %)		13.8		14.5		14.6		10.4		15.5		15.9		17.3				
生成コーケ量	(wt. %)		0.5		0.3		2.8		3.2		0.6		0.5		5.8				
N除去率	(wt. %)		92.2		91.2		90		91		91.4		91.1		86.3				
V除去率	(%)		97.7		96.8		95.5		97.8		95.8		96		91.8				
NH+V除去率	(%)		96.8		95.8		94.6		96.6		95.0		95.2		90.9				
脱硫率	(%)		89.1		88.7		87.8		90		89		88.4		85.3				
残留炭素分解率	(%)		77.4		77.6		65.4		62.5		74.6		78		58.9				
アスファルトン分解率	(%)		81.9		80.5		75.7		70.9		81.2		80.1		69.2				

【0059】

【表 6】

油 種	中 東 系 常 圧 残 油	
	参考例1	参考例2
原料油	常圧残油	常圧残油
硫黄(%)	4.2	4.2
窒素(%)	0.8	0.8
Ni(ppm)	32	32
V(ppm)	104	104
残留炭素(%)	12	12
反応方式	固定床	固定床
触媒	CoMo/carbon	CoMo/A1203
温度(°C)	412	412
圧力(MPa)	10	10
LHSV (h <sup>-1</sup> )	0.25	0.38
転化率	52	50
Ni除去率(%)	69	56
V除去率(%)	92	75
脱硫率(%)	64	81
残留炭素分解率(%)	43	50

【0 0 6 0】



【表 7】

油 種 中 東 系 混 合 減 圧 残 油				
		比較例 1		比較例 2
		1段目	2段目	1段処理
褐炭チャー量	(wt.%)	4		-
活性炭素量	(wt.%)	-	5	-
天然パイライト量	(wt.%)	3		-
鉄担持活性炭素量	(wt.%)	-	-	5
反応温度	(°C)	435	435	435
反応時間	(h)	0.9	2.1	1.5
転化率	(%)	71.5	88.2	84.1
ガス	(wt.%)	-	13.2	9.4
ナフサ(1BP~171°C)	(wt.%)	-	13.1	15.2
灯油(171~232°C)	(wt.%)	-	10.7	10.8
軽質軽油(232~343°C)	(wt.%)	-	20.9	18.5
重質軽油(343~525°C)	(wt.%)	-	27.4	20.2
残油(525°C~)	(wt.%)	-	11.3	15.6
生成コーク量	(wt.%)	3.2	0.2	10.3

【 0 0 6 1 】

上記実施例と比較例を比較すると、実施例 1、2 は、比較例 1、2 に比べて、コークの生成量が少ないことは明らかである。従って本発明の方法は、水素化分解におけるコークの生成を抑制する効果のあることが判る。

【 0 0 6 2 】

また、本発明である二段での処理を行った実施例 3 と、一段にて処理を行った比較例 3 との分解油の安定性を日石式スポットテスト結果で比べると、同じ転化率であるのにもかかわらず、一段処理の比較例 3 の No. 4 に対して、二段処理の実施例 3 では No. 3 となり、分解油の安定性に優れることが分かる。

また、実施例 2 では、1 段目の処理の結果、スラッジ析出などが起こりにくい安定な分解油が生成し、これを 2 段目にてさらに高転化率まで反応を進行させることができるため、比較例 3 の一段での処理に比べ、同じ反応温度でも、より安定に高転化率まで反応が行える。

#### 【 0 0 6 3 】

本実施例 4 ～ 7 では、Ni + V の重金属除去率は約 9 0 ～ 9 4 % 程度と高く、転化率の上昇と共に、生成油中の残留炭素分や、ヘプタン不溶分で規定されるアスファルテンを分解除去し、かつ沸点範囲 5 2 5 ℃ 以上の残油の軟化点も、高転化率域まで安定で、コーク生成が抑制され、非常に優れた触媒であることが分かる。

#### 【 0 0 6 4 】

実施例 8 ～ 1 1、実施例 1 2 ～ 1 4、実施例 1 5、1 6 に示す様に Ni、V の重金属濃度の高い超重質油を原料とした場合にも、Ni + V の重金属除去率は 9 0 ～ 9 7 % 程度と高く、転化率の上昇とともに、生成油中の残留炭素分や、ヘプタン不溶分で規定されるアスファルテンは分解除去されており、コーク生成も抑制され、超重質油の処理にも触媒は優れた性能を示している。

#### 【 0 0 6 5 】

実施例 1 6、1 7、1 8 に示す通り、活性炭素に対する鉄担持量がそれぞれ 1 0 w t. %、5 w t. %、1 8 w t. % のときは、コーク生成量が少ない高転化率の水素化分解が可能なのに対して、比較例 4 では鉄担持量が 0. 8 w t. % であり、鉄の水素転化効果が不十分なために生成コーク量は、2. 8 w t. % と高くなった。

#### 【 0 0 6 6 】

比較例 5 では、活性炭素に対する鉄担持量が 2 3 w t. % と多いが、この場合活性炭素上に担持された鉄の分散が悪くなり、反応の場において還元された後、

活性種となる硫化鉄の発現が不十分で、コークの生成は、3.2 wt. %と多くなっている。

#### 【0067】

実施例16、19、20に示す通り、加熱処理油に対して、触媒濃度が、それぞれ25 wt. %、35 wt. %、10 wt. %では、コークの生成が高転化率の水素化分解が可能である。比較例6に示す通り、加熱処理油に対して触媒濃度が4 wt. %では、メキシコ マヤ減圧残油のような特にアスファルテンを多く含む超重質油の場合、重縮合により生成するコークの量は5.8 wt. %と多い。

#### 【0068】

重質油類中の重金属を除去する目的で、脱硫プロセス等の前段に設けられる、いわゆるガードリアクターに充填する触媒として利用する場合、表6の参考例2に示す様に、文献Lillian A. Rankel, Energy & Fuels 1993, 7, 937~942頁にある、CoMo/アルミナ担体の従来触媒は、コーク生成防止のため転化率は50 wt. %と低く抑えられ、またNi除去率、V除去率、残留炭素除去率は低いことから、実施例4に示す様に、該発明の触媒の性能が優れていることは明らかである。

#### 【0069】

##### 【発明の効果】

減圧蒸留残油、常圧蒸留残油等の重金属分やアスファルテン、残留炭素等が多い劣質な重質油類、特に超重質油を水素化分解して軽質炭化水素を製造するにおいて、本発明の水素化分解方法は、以下のような効果が得られる。

(1) 処理油中の重金属分であるNiおよびVを水素化分解率にあまり依存すること無く除去でき、また処理油の水素化分解率に応じて、残留炭素分解率および、ヘプタン不溶分で規定されるアスファルテン分解率が高く、高転化率時でもコークの発生を抑制することができるため、有用な中間留分に富んだ軽質炭化水素を液収率良く製造することができ、かつ残油の性状も良好になる。

(2) 処理油中の重金属分であるNiおよびVを選択的に除去できるため、重質油類中の重金属を除去する目的で、脱硫プロセス等の前段に設けられる、いわ

ゆるガードリアクターに充填する触媒技術として利用できる。

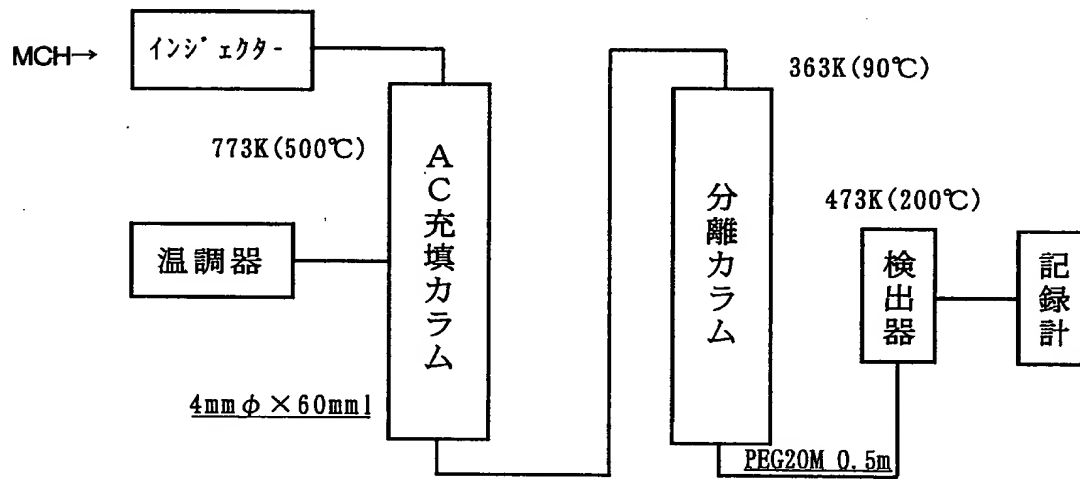
【図面の簡単な説明】

【図1】

図 1 は、M C H 転化率測定装置を示す模式図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重質油を水素化分解するにあたり、コークの発生を抑制し、重質油油中のNiおよびVの重金属、アスファルテン分、残留炭素分、硫黄分、窒素分等を高効率で除去する水素化分解方法を提供する。

【解決手段】 MCH転化率が40～80%、比表面積が600～1000  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が0.5～1.4  $\text{cm}^3/\text{g}$ 、2～50ナノメートルのメソポア容積が60%以上、平均細孔直径が3～6ナノメートルの性状を有する活性炭素に、鉄が該活性炭素に対して1～20wt.%担持された触媒を用い、重質油類を温度360～450℃、水素分圧2～14MPaGの第一工程と、温度400～480℃、水素分圧2～18MPaGの第二工程で水素化分解する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [590000455]

1. 変更年月日 1995年11月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号  
氏 名 財団法人石油産業活性化センター

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000222174]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
氏 名 東洋エンジニアリング株式会社